19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

® Patentschrift ₀₀ DE 2660746 C2

(5) Int. Cl. 4: C 08 L 23/02

C 08 K 5/13 C 08 K 5/52



PATENTAMT

(21) Aktenzeichen:

P 26 60 746.5-43

Anmeldetag: Offenlegungstag: 18. 2.76 2. 9.76

Veröffentlichungstag der Patenterteilung:

3. 7.86

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33

20.02.75 CH 2155-75

19.09.75 CH 12231-75

(73) Patentinhaber:

CIBA-GEIGY AG, Basel, CH

Wertreter:

Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

(2) Teil aus: P 26 06 358.1

(7) Erfinder:

Zinke, Horst, Dipl.-Chem. Dr., \$101 Ernsthofen, DE; Lorenz, Hans Joachim, Dr., 6140 Bensheim, DE; Linhart, Helmut, Reinach, CH

(5) Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene Druckschriften nach § 44 PatG:

> 15 93 946 DE-OS US 35 58 554 JP. 15 685-6

(9) Verwendung von Stabilisatorensystemen aus Triarylphosphiten und Phenolen

DE 2660746 C2

26 60 746

Patentansprüche:

(I)

1. Verwendung von symmetrischen Triarylphosphiten der allgemeinen Formel I

$$\begin{pmatrix} R_2 & R_1 \\ R_2 & R_3 \end{pmatrix}$$

worin

10

15

20

25

30

35

40

45

R₁ und R₂ tert. Butyl sind, R₃ Wasserstoff ist,

in Kombination mit phenolischen Antioxidantien zum Stabilisieren von Polyolefinen, ausgenommen die Verwendung von symmetrischen Triarylphosphiten und phenolischen Antioxidantien zum Stabilisieren von Homopolymeren aus der Gruppe Polyäthylen, das gegebenenfalls vernetzt sein kann, Polypropylen, Polyisobutylen, Polymethylbuten-1, Polymethylpenten-1 sowie Mischungen der genannten Homopolymeren und Copolymere aus den genannten Homopolymeren zugrundeliegenden Monomeren, bei der man als Triarylphosphit a) eine Verbindung der allgemeinen Formel I

$$\begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 \\ R_3 \end{pmatrix}$$
 (1)

worin R_1 tert. Butyl und eines von R_2 und R_3 Wasserstoff und das andere Methyl oder tert. Butyl bedeuten und als phenolisches Antioxidans b) einen Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen einsetzt, wobei die Konzentration der Komponenten a) und b) 0,005 bis 5% berechnet auf das zu stabilisierende Material und das Verhältnis von a) zu b) 10:1 bis 1:5 betragen.

2. Verwendung der Stabilisatorkombination gemäß Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Additive UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, Nukleierungsmittel, Gleitmittel, Füllstoffe, Pigmente, optischer Aufheller und/oder Antistatica eingesetzt werden.

3. Verwendung der Stabilisatorkombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Antioxidans ein Hydroxybenzyl-Aromat ist.

4. Verwendung der Stabilisatorkombination gemäß Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß das Antioxidans ein Bisphenol ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Stabilisatorsystemen aus Triarylphosphiten und Phenolen zum Stabilisieren von Polyolefinen gegen thermooxidative Schädigung.

Es ist bekannt, Triester der phosphorigen Säure als Stabilisatoren in Polyolefinen einzusetzen. Ebenfalls ist z.B. in J. Voigt, »Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme«, 1. Aufl. Springerverlag 1966, Seite 323, die Kombination von Phosphorigsäureestern mit anderen Antioxidantien als deren bevorzugte Anwendungsform hingestellt.

Namentlich ist aus US 35 58 554 bekannt, die Dreierkombination »arylgruppenhaltiges Phosphit« – »phenolische Verbindungen« – »thiodialiphatische Ester« in Polyolefinen zu verwenden.

Unter den »arylgruppenhaltigen Phosphiten« finden sich viele gemischt substituierte (unsymmetrische) Phosphite, d. h. solche, die intermolekulare Umesterungsreaktionen eingehen, flüssig sind und leicht hydrolysieren, was zu schlechter Lagerstabilität und schlecht reproduzierbarer Wirksamkeit führt. Zudem ist bei Zugabe thiodialiphatischer Ester unter Bedingungen der Verarbeitung oft Verfärbung zu beobachten.

Aus GB 10 78 772 geht hervor, daß die Mischung von arylhaltigen Phosphiten mit o-substituierten Phenolen in Polyolefinen besonders gute stabilisierende Wirksamkeit zeigt. Der o-Substituent in der Phenolkomponente wird für die gute Wirksamkeit verantwortlich gemacht.

Weiter ist in US 35 33 989 die spezielle Zweierkombination von 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol mit Polygard (Tris-p-nonyl-phosphite) als Stabilisator für Polyolefine beschrieben. In demselben Patent wird die Verwendung von Tris-(2-tert.butyl-4-methylphenyl)-phosphit, gegebenenfalls in Kombination mit Polygard, gezeigt. Beide Kombinationen enthalten Polygard, welches wie die obenerwähnten Phosphite eine ölige Flüssigkeit mit den beschriebenen Nachteilen darstellt.

26 60 746

Die Gemische, welche in der DE 15 93 946 beschrieben sind, genügen in ihrer Wirksamkeit nicht ganz den hohen Ansorderungen, wie sie an ein Stabilisatorsystem gestellt werden. Weiterhin ist das dort beschriebene Tris-(nonvlohenvl)-phosphit hydrolyseanfällig.

Tris-(nonylphenyl)-phosphit hydrolyseanfällig.
In der JP Pat. Publ. Nr. 43 15 685 wird Tris-(2,4-di-Lbutyl-5-methylphenyl)phosphit in Kombination mit verschiedenen Antioxidantien beschrieben. Solche Mischungen führen bei thermischer Belastung, wie sie bei der Verarbeitung von polyolesinischen Substraten austreten, zu vergilbten Polymeren.

Die Gemische, die in US 30 39 993 beschrieben sind und als Phosphit Tris-(octylphenyl)-phosphit enthalten können, genügen in ihrer Wirksamkeit ebenfalls nicht ganz den hohen Anforderungen, wie sie an ein Stabilisatorsystem gestellt werden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß – wie in den Patentansprüchen definiert – eine begrenzte Klasse von symmetrischen Triarylphosphiten der allgemeinen Formel 1

$$\begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 \\ O \end{pmatrix}_3$$
 (1)

worin R_1 und R_2 tert.-Butyl sind und R_3 Wasserstoff ist, in Kombination mit phenolischen Antioxidantien eine besondere Wirksamkeit in Polyolefinen gegen Abbau- und Vernetzungsreaktionen entfalten, wie sie normalerweise bei der Verarbeitung von Polyolefinen auftreten.

Diese besondere Wirksamkeit äußert sich namentlich in der ausgezeichneten Farblosigkeit des anfallenden Polymers, was einen Fortschritt gegenüber der in US 35 58 554 beschriebenen Dreierkombination als Stand der Technik darstellt. Zudem wird bessere Wirksamkeit gegenüber den in US 35 58 554 beschriebenen Kombinationen mit unsymmetrischen Phosphiten bzw. den in US 35 53 989 beschrieber zu Kombinationen mit Tris-pnonyl-phenylphosphit erzielt.

Die Verbindungen der Formel I können – zusammen mit einer oder mehreren der phenolischen Verbindungen – einzeln oder auch in Kombination untereinander verwendet werden. Die erfindungsgemäß einsetzbaren Phosphite stellen meist kristallisierte Festkörper dar, die auch gegen Hydrolyse, verglichen mit dem breiten Kreis der heute bekannten Phosphite, besonders stabil sind.

30

60

Als Beispiele für phenolische Verbindungen sind zu nennen:

- Einfache 2,6-Dialkylphenole, w.e z. B. 35 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2.6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol oder 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol. Bisphenole, wie z. B. 2.2'-Methylenbis-(6-tert.butyl-4-methylphenol). 40 2,2'-Methylenbis-(6-tert_butyl-4-äthylphenol), 2,2'-Methylenbis-[4-methyl-6-(a-methylcyclohexyl)-phenol], 1,1-Bis(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,2-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2.2-Bis-(3.5-di-tert, butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 45 1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,2-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercapto-butan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan, Athylenglykolbis-[3,3-bis-(3'-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], 1.1-Bis-(3.5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-3-(n-dodecylthio)-butan oder 50 4,4'-Thiobis-(6-tert.butyl-3-methylphenol). 3. Hydroxybenzyl-Aromaten, wie z. B. 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.buty1-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 2,2-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäuredioctadecylester, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat oder 55 3.5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäurediäthylester. Amide der B-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. 1.3.5-Tris-(3.5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hexahydro-s-triazin,
- N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hexamethylendiamin.

 5. Spiroverbindungen, wie z. B. diphenolische Spiro-diacetale oder -diketale, wie z. B. in 3-, 9-Stellung mit phenolischen Resten substituiertes 2,4,8,10-Tetraoxaspiro-[5,5]-undecan, wie z. B. 3,9-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]-undecan, 3,9-Bis-[1,1-dimethyl-2(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-äthyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]undecan.

26 60 746

Besonders bevorzugte phenolische Verbindungen sind

1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol,

2.6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol,

3,9-Bis[1,1-dimethyl-2(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-āthyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]-undecan.

Die Herstellung der Verbindung der Formel I kann nach bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise durch Umsetzung eines Phenols der Formel II

15 R₃ R₂

(II)

mit Phosphortrichlorid ohne Lösungsmittel bei 20-250°C oder in einem inerten, aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart einer organischen Base oder durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II mit Triphenylphosphit, vorzugsweise ohne Lösungsmittel, in Gegenwart eines basischen Katalysators.

Die anfallenden Verbindungen werden durch Umkristallisation in einem geeigneten Lösungsmittel

(-gemisch) gereinigt.

Mit dem erfindungsgemäßen Stabilisatorengemisch können z.B. folgende Polyolefine stabilisiert werden:

 Polymere, die sich von einfach gesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, wie Polyolefine, wie z. B. Polyäthylen, niederer und hoher Dichte, das gegebenenfalls vernetzt sein kann, Polypropylen, Polyisobutylen, Polymethylbuten-1, Polymethylpenten-1,

Mischungen der unter 1 genannten Homopolymeren, wie z.B. Gemische von Polypropylen und Polyäthy-

len, Polypropylen und Polybuten-1, Polypropylen und Polyisobutylen.

30 3. Copolymere der dem unter 1 genannten Homopolymeren zugrundeliegenden Monomeren, wie Äthylen-Propylen-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Äthylen-Buten-1-Copolymere, sowie Terpolymere von Äthylen und Propylen mit einem Dien, wie z. B. Hexadien, Di-cyclopentadien oder Äthylidennorbomen.

Die erfindungsgemäße Stabilisatormischung wird in einer Konzentration von 0,005 bis 5%, bevorzugt 0,01 bis 1%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5%, berechnet auf das zu stabilisierende Material, einverleibt. Das Triarylphosphit und das phenolische Antioxidans werden im Verhältnis 10: 1 bis 1:5, bevorzugt 5: 1 bis 1:2, und insbesondere 3:1 bis 1:1 eingearbeitet. Die Einarbeitung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen, beispielsweise durch Trockenmischen des Polymeren mit mindestens einer der erfindungsgemäßen Verbindungen und einem phenolischen Antioxidans und anschließender Verarbeitung im Kneter, Mischwalzwerk oder Extruder. Die genannten Additive können auch in Form einer Löcung oder Dispersion auf das Polymere aufgebracht werden, wobei das Lösungsmittel nachträglich verdunstet wird.

Als Beispiele weiterer Additive, die zusammen mit der erfindungsgemäßen Kombination eingesetzt werden

können, sind zu nennen:

60

65

Aminoarylderivate, wie z. B.
 Phenyl-1-naphthylamin, Phenyl-2-naphthylamin, N,N'-Di-phenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-2-naphthyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec.butyl-p-phenylendiamin, 6-Äthoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin, 6-Dodecyl-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin, Mono- oder Dioctyliminodibenzyl, polymerisiertes 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-chinolin. Octyliertes Diphenylamin, nonyliertes Diphenylamin, N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-esc.octyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-sec.octyl-p-phenylendiamin, N-N'-Di-sec.octyl-p-phenylendiamin, N-N'-Dimethyl-N'-di-(sec.octyl)-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-4-methoxyanilin, 4-Äthoxy-N-sec.butylanilin, Diphenylamin-Aceton-Kondensationsprodukt, Aldol-1-naphthylamin, Phenothiazin.

Beim Einsatz dieser Gruppe ist mit Verfärbungserscheinungen zu rechnen.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z. B. das
5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.butyl-, 5'-tert.Butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-,
5-Chlor-3',5'-di-tett.butyl-, 5-Chlor-3'-tert.butyl-5'-methyl-, 3'-sec.Butyl-5'-tert.butyl-,
3'-a-Methylbenzyl-5'-methyl-, 3'-a-Methylbenzyl-5'-methyl-5-chlor-, 4'-Hydroxy-, 4'-Methoxy-,
4'-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.amyl-, 3'-Methyl-5'-carbomethoxyāthyl-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.amyl-Derivat.

2.2. 2,4-Bis-(2'-hydroxyphenyl)-6-alkyl-s-triazine, wie z. B. das

6-Äthy!-, 6-Heptadecyl-, 6-Undecyl-Derivat.

2.3. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das
4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzyloxy,
4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

26 60 746

- 2.4. 1,3-Bis-(2'-hydroxybenzoyl)-benzole, wie z. B. 1_3-Bis-(2'-hydroxy -4'-hexyloxy-benzoyl)-benzol, 1,3-Bis-(2'-hydroxy-4'-octyloxy-benzoyl)-benzol, 1,3-Bis-(2'-hydroxy-4'-dodecyloxy-benzoyl)-benzol. 2.5. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B. Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorein, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert.butylphenylester oder -octadecylester oder -2-methyl-4,6-di-tert.butylester. 2.6. Acrylate, wie z. B. a-Cyan-B,B-diphenylacrylsäure-äthylester bzw. -isooctylester, a-Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, a-Cyano-B-methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, N-(B-Carhomethoxyvinyl)-2-methyl-indolin. 2.7. Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol], wie der 1:1- oder 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden wie n-Butylamin, Triäthanolamin oder N-Cyclohexyldi-äthanolamin, Nickelkomplexe des Bis-[2-hydroxy-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-sulfons, wie der 2: 1-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden wie 2-Äthylcapronsäure, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert hutylhenzyl-phosphonsäuremonoalkylestern wie vom Methyl-, Äthyl- oder Butylester, Nickelkomplexe von Ketoximen wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketonoxim. Nickel-3,5-di-tert.butyl-hydroxybenzoat, Nickelisopropylxanthogenat. 2.8. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. 4-Benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6.6-tetramethylpiperidin, Bis-(2,2,6,6-methylpiperidyl)-sebacat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triaza-spiro[4,5]-decan-2,4-dion. 2.9. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2-Äthoxy-2'-äthyl-oxanilid, N.N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Äthoxy-5-tert.butyl-2'-äthyl-oxanilid und dessen Gemisch mit 2-Athoxy-2'-äthyl-5,4'-di-tert.butyl-oxanilid, Gemische von ortho- und para-Methoxy- sowie von o- und p-Äthoxy-disubstituierte Oxaniliden. Metalldesaktivatoren, wie z. B. Oxanilid, Isophthalsäuredihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, Bis-benzyliden-oxalsäuredihydrazid, N.N'-Diacetyladipinsäurehydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsauredihydrazid, N,N'-Bis-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, N-Salicyloyl-N'-salicylalhydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, N,N'-Bis-salicyloylthiopropionsäure-dihydrazid. 4. Basische Costabilisatoren, wie z.B. Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat. Nukleierungsmittel, wie z. B.
- 4-tert Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.

 6. Sonstige Zusätze, wie z. B.
- Sonstige Zusätze, wie z. B.
 Gleitmittel, z. B. besonders bevorzugt Stearylalkohol, Füllstoffe, Ruß, Asbest, Kaolin, Talk, Glasfasern, Pigmente, optische Ausheller, Flammschutzmittel, Antistatika.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher beschrieben. Prozente (%) bedeuten darin Gewichtsprozente, berechnet auf das zu stabilisierende Material.

Beispiell

100 Teile unstabilisiertes Polyäthylen hoher Dichte mit einem Molekulargewicht von ca. 500 000 werden mit den in der Tabelle I angeführten Stabilisatoren in den angegebenen Konzentrationen trocken gemischt. Die Mischungen werden in einem Brabender-Plastographen bei 220°C und 50 Upm während 20 Minuten geknetet. Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Infolge Vernetzung des Polymeren erfolgt im Verlause der Knetzeit nach anfänglicher Konstanz eine rasche Zunahme des Drehmomentes. Die Wirksamkeit der Stabilisatoren äußert sich in einer Verlängerung der Konstantzeit.

26 60 746

Tabelle 1 Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombinationen im Vergleich zu den in US 35 33 989 beschriebenen Systemen

Teile Stabilisator	Zeit in Min. bis Änderung des Drehmomentes	
0,05 Teile 2,5-Di-tert.butyl-4-methylphenol + 0,1 Teil Tris-(2,4-ditert.batylphenyl)-phosphit	12	
0,05 Teile 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol + 0,1 Teil Tris-p-nonylphenylphosphit	5	

Beispiel II

100 Teile Polypropylen-Pulver werden mit den in der untenstehenden Tabelle 2 aufgeführten Stabilisatoren in den angegebenen Konzentrationen homogen vermischt. Die erhaltenen Gemische werden 5mal hintereinander in einem Einschneckenextruder bei maximal 260°C (Temperatur der Austragszone) und 100 Upm extrudiert und granuliert. Jeweils nach der I., 3. und 5. Extrusion wird der Schmelzindex des Materials gemessen. Die Belastung beträgt 2160 g bei 230°C, der Schmelzindex wird in g/10 Min. angegeben. Der Abbau des Materials äußert sich in einem Ansteigen des Schmelzindex.

Tabelle 2

10

15

50

55

60

65

	Schmelzindex nach Anzahl Extrusionen		
l	3	5	
4,9	6,8	9,0	
3,4	4,5	6,2	
_	Extrusio I 4,9	Extrusionen 1 3 4,9 6,8	

6